

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-160405

(P2001-160405A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/02
4/88
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
4/88
8/10

テマコト^{*}(参考)

E 5 H 0 1 8
K 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平11-343806

(22)出願日

平成11年12月2日(1999.12.2)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 国狭 康弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 遠藤 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】イオン交換膜上に、塗工液を用いて触媒層を形成する方法において、イオン交換膜にしわが発生せず接合面が平滑な電極・膜接合体を得る方法の提供。

【解決手段】基材に固定された、イオン交換基を含有するパーカーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜に、イオン交換樹脂と触媒とを含有する液を塗布し乾燥した後、前記基材を前記イオン交換膜からはく離する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材に固定されたイオン交換膜に、イオン交換樹脂と触媒とを含有する液を塗布し乾燥した後、前記基材を前記イオン交換膜からはく離することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項2】前記基材に固定されたイオン交換膜と前記基材とのはく離接着強さが、J I S - K 6 8 2 9 に規定される 180 度はく離試験において、引張速度 50 cm / m i n の条件下で 0.005 ~ 0.1 kN / m である請求項1に記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項3】イオン交換膜を構成する樹脂及び前記液に含まれるイオン交換樹脂は、いずれもイオン交換基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる請求項1又は2に記載の固体高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項4】前記液は、常温にてイオン交換膜に塗布され、常温から 180°Cまでの範囲の温度で乾燥される請求項1、2又は3に記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項5】前記基材を前記イオン交換膜からはく離した後、前記イオン交換膜の前記液が塗布されていない面を表にして別の基材に固定し、前記面にイオン交換樹脂と触媒とを含有する液を塗布し乾燥する請求項1、2、3又は4に記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水素・酸素燃料電池は、反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。特に、固体高分子型燃料電池は、近年の研究の急速な進展により出力密度が高くなりつつあり、実用化がおおいに期待されている。

【0003】固体高分子型燃料電池では、電極は、触媒を含む層（触媒層）を固体高分子電解質であるイオン交換膜と密接して配置して有し、必要に応じて、触媒層の外側にガスを効率的に触媒層に供給するためのガス拡散層を有してなる。本明細書では、ガス拡散層は含めず、イオン交換膜と触媒層が密接して配置され、みかけ上接合されているものを電極・膜接合体という。

【0004】従来の電極・膜接合体の製造方法としては、イオン交換膜上に触媒層を直接形成する方法、カーボンペーパー等のガス拡散層となる基材上に触媒層を形成した後にこれをイオン交換膜と接合する方法、平板上に電極を形成してこれをイオン交換膜に転写する方法等がある。これらの方法では触媒層を形成するために触媒を分散させた液（以下、触媒インクという。）を使用する。触媒インクには、通常、白金族金属を活性炭等に担

持した触媒粉末、イオン交換樹脂、攪拌剤、及び必要に応じて造孔剤、増粘剤が含まれ、これらが溶媒に分散又は溶解している。

【0005】イオン交換膜に直接触媒インクを塗布する方法では、通常、ダイコータ、スクリーン印刷等の既存の方法により塗布する。イオン交換膜に触媒層を固着させるためには、触媒インク中にイオン交換膜成分を溶解する溶媒成分を含有させることが有効である。ところが、触媒インク組成が厳密に調整できておらず溶媒による膜溶解作用が強すぎる場合、又は多孔体等により三次元的に補強されていないイオン交換膜を使用する場合には、触媒インクを塗布することによりイオン交換膜が膨潤してしづわが発生する。そのため、接合面が平滑な電極・膜接合体が得られない問題がある。

【0006】そこで本発明は、イオン交換膜に寸法安定性の悪い非補強膜を用いても、又はイオン交換膜を溶解・膨潤させる作用の強い溶媒を含有する触媒インクを用いても、膜にしづわが発生せず、膜と電極の接合面が平滑な電極・膜接合体を得ることにより、高出力の固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材に固定されたイオン交換膜に、イオン交換樹脂と触媒とを含有する液を塗布し乾燥した後、前記基材を前記イオン交換膜からはく離することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、基材に固定されたイオン交換膜に、イオン交換樹脂と触媒とを含有する触媒インクを塗布することにより、膜のしづわの発生を抑制する。したがって、イオン交換膜は基材に十分に固定されている必要がある。すなわち、基材に固定されたイオン交換膜に対して触媒インクを塗布すると、膜表面が触媒インクの溶媒成分に溶解するため、膜は変形、膨潤して基材からはく離しようとして、膜にしづわが発生する。したがって、このはく離しようとする力より基材が膜を固定する力が強い必要がある。

【0009】基材に固定させたイオン交換膜としては、例えばイオン交換膜の成膜時に基材上に膜を成形し、膜を基材からはく離せずにそのまま用いることが好ましい。具体的には、例えばイオン交換樹脂を溶媒に溶解した溶液を直接基材上にキャスティングし乾燥するキャスト法によって得られる、基材上に成形されたイオン交換膜を基材ごと使用できる。また、膜を湿らせて基材上に載置しても膜の材質によっては基材上に固定できる。

【0010】また膜が燃料電池の電解質として機能する際に悪影響を及ぼさないものであれば、接着剤を使用して膜を基材に固定してもよい。また、テープ等で膜を基材に固定してもよい。上記の膜とはく離しやすいテープとしては、例えば住友スリーエム社製の P o s t - i t

カバーアップテープ（商品名）等が好ましく、膜とはく離しやすいテープにより膜は引張られた状態で固定されることが好ましい。

【0011】イオン交換膜を固定する基材は、膜と適度に接着しあつ膜と容易にはく離できるものが好ましい。また、膜と化学的に相互作用せず化学的に安定な状態を保つための耐薬品性及びハンドリングしやすい適度な厚さを有し、表面粗さが小さく、接着剤により膜が変形しようとする応力に耐えうる剛性を有することが好ましい。また、加熱が触媒インクを乾燥させるときに必要であり、膜を基材に固定するときにも必要な場合もあるので、基材は耐熱性を有することが好ましい。

【0012】基材の形状は、触媒インクの塗布のしやすさから平板が好ましいが、触媒インクが塗布後乾燥するまで膜を固定する機能を有すればよいので曲面であってもよい。例えばローラー状の基材に膜を固定して触媒インクを塗布することもできる。

【0013】固定されているイオン交換膜と基材とのはく離接着強さは、JIS-K6829に規定される180度はく離試験を準用し、引張速度を50cm/minの条件とした場合に0.005~0.1kN/m、特に0.01~0.06kN/mであることが好ましい。接着強さが0.005kN/m未満ではイオン交換膜が基材に充分に固定されておらず、一方0.1kN/m超では接着力が強すぎてイオン交換膜と基材のはく離が困難である。

【0014】基材の厚さは、ハンドリング性の点から10~350μm、特に50~250μmが好ましい。また基材にはイオン交換膜を固定するので、基材の表面粗さは、厚さのバラツキが±5%以内であることが好ましく、突起物を有していてもその高さが0.03μm以下であることが好ましい。

【0015】基材の耐薬品性としては、10%硫酸や、エタノール、アセトン等の有機溶媒に対して耐性を有することが好ましい。また、基材の耐熱性としては、150°C以上の耐熱性を有しあつ200°Cにおいても数分間保持できることが好ましい。触媒インク塗布後の溶媒除去のための乾燥工程において溶媒の沸点に応じて加熱するためである。

【0016】また、基材は剛性に優れることが好ましく、剛性は弹性率と厚さの関数である点から、JIS-K7127に規定される引張弹性率が、幅15mm、長さ200mmの試験片にて試験速度200mm/minで試験したときに400~6000N/mm²であることが好ましい。

【0017】基材として好ましい具体例を挙げると、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETという。）フィルム、ポリオレフィンフィルム、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（以下、ETFEといふ。）フィルム、ポリイミドフィルム等が挙げられる。また、無

機物のパイレックス（商品名）製ガラス板も好ましい。

【0018】触媒インクを膜に塗布する際の雰囲気温度は、触媒インク中の溶媒が瞬時に揮発する温度でなければ特に限定されないが、作業性や設備を考慮すると常温が好ましい。また、触媒インク塗布後に溶媒除去を除去するための乾燥の条件は、触媒インク中の溶媒の沸点に依存するが、イオン交換膜及び触媒層に含まれるイオン交換樹脂の耐熱温度より低い温度とする必要がある。具体的には常温~180°Cの範囲の温度とすることが好ましく、特に150°C以下とすることが好ましい。

【0019】また、乾燥時間は10秒以上、特に5分~3時間が好ましい。乾燥時間が10秒より短いと溶媒が残存することがあり、基材と膜をはく離させる際に残存溶媒の影響で膜にしわが発生するおそれがある。一方、乾燥時間が3時間より長いと、生産効率が悪くなり、またイオン交換膜及び触媒層に含まれるイオン交換樹脂が化学的に悪影響を受けたり、構造変化して高抵抗化するおそれがある。

【0020】本発明における触媒インクの好ましい特性20は、使用する塗布装置によって異なるが、例えばスクリーン印刷機を用いる場合は、粘度が数千cPであることが好ましい。触媒インクの溶媒としては、特に限定されず、例えば水、アルコール類、エーテル類、含フッ素溶媒等が使用できる。

【0021】本発明では、基材に固定されたイオン交換膜に直接触媒インク溶媒を塗布し乾燥して触媒層を形成（以下、第1の触媒層という）した後、基材をイオン交換膜からはく離させ、膜の片面に触媒層が形成された電極・膜接合体を得る。次いで、イオン交換膜の基材に固定されていた面にもう一方の触媒層（以下、第2の触媒層という）を形成又は接合する。

【0022】第2の触媒層を形成又は接合する方法としては、イオン交換膜に直接触媒インクを塗布する方法、あらかじめガス拡散層の片面に触媒層を形成し接着法（特開平7-220741参照）やホットプレス法等により触媒層と膜を接合する方法等、種々の方法が採用できる。しかし、一般に第1の触媒層は膜上に薄く形成されガスが拡散しやすいように多孔構造を有することが好ましいが、ホットプレス法により第2の触媒層を形成する40と第1の触媒層の多孔構造を潰すことになる。

【0023】また、触媒層をガス拡散層上に形成する場合、触媒層を膜上に形成するより通常触媒量が多く必要とされる。ガス拡散層には一般的に多孔質体を使用するため、その表面に触媒インクを塗布する場合、触媒インクがある程度ガス拡散層中に浸透する。そのため、多めの触媒インクを塗布しなければガス拡散層表面に触媒層が形成されないので、接着法でもホットプレス法でも第2の触媒層の触媒量が多くなり好ましくない。したがつて、第2の触媒層の形成又は接合する方法として、圧力を加えずに薄い層が得られる点ではイオン交換膜に直接

触媒インクを塗布する方法が好ましい。

【0024】しかし、直接膜に触媒インクを塗布して第2の触媒層を形成する方法の場合、膜を固定する基材が存在しないため膜が触媒インクに含まれる溶媒に溶解して膨潤、変形し、しづわが発生することがある。そのため、膜の両面ともに膜と触媒層の接合面が平滑な膜・電極接合体を得るには、第1の触媒層のみが形成された膜・電極接合体を固定した状態で第2の触媒層を形成することが好ましい。

【0025】具体的には、例えば膜が矩形であればその四角又は四辺を膜とはく離しやすいテープ等で基材に固定した状態で、膜の第1の触媒層が形成されていない面に触媒インクを塗布する方法がある。上記の膜とはく離しやすいテープとしては、例えば前記のPost-itカバーアップテープ（商品名）等が好ましく、膜とはく離しやすいテープにより膜は引張られた状態で固定されることが好ましい。この方法により第2の触媒層を触媒インクの塗布により形成し、触媒インクの溶媒を除去すれば、膜にはほとんどしづわが発生せず、第1の触媒層の形成時と同様に膜にしづわの発生しない平坦な接合面となる。

【0026】なお、第1の触媒層を形成するための触媒インクと第2の触媒層を形成するための触媒インクは、同じであっても異なっていてもよい。また、第1の触媒層は燃料極側、酸化剤極側いずれの電極の触媒層としてもよい。触媒としては、白金等の白金族金属や白金合金等が使用できる。これらの触媒は金属微粒子としてそのまま使用してもよいが、金属を活性炭やカーボンブラック等の担体に担持した担持触媒を使用してもよい。

【0027】本発明におけるイオン交換膜を構成する樹脂及び触媒層中に含まれるイオン交換樹脂は、イオン交換基を有するパーカルオロカーボン重合体（なお、本明細書ではパーカルオロカーボン重合体とは、炭素原子とフッ素原子のみからなる重合体だけではなく、例えばエーテル結合性の酸素原子を含んでもよいものとする。）であることが好ましい。イオン交換基は陽イオン交換基であっても陰イオン交換基であってもよく、陽イオン交換基としてはスルホン酸基、ホスホン酸基等が挙げられる。また、イオン交換膜を構成する樹脂と触媒層中に含まれる樹脂は同じでも異なっていてもよい。

【0028】本発明において触媒インクに含まれる溶媒は、イオン交換膜を溶解できる溶媒を含んでいると触媒層とイオン交換膜を強く接合できるので好ましい。また、触媒インクには、必要に応じて撓水剤や、粘度を調整するための増粘剤や希釈剤等が添加されていてもよい。

【0029】第1の触媒層及び第2の触媒層とともにイオン交換膜上に形成された膜・電極接合体は、その外側にカーボンペーパーやカーボンクロス等からなるガス拡散層を配置することが好ましく、さらにその外側にガスを

供給し集電体としても機能するセバレータを配置して固体高分子型燃料電池が組み立てられることが好ましい。そして、燃料極には水素を含む燃料ガス、酸化剤極には酸素を含む酸化剤ガスが供給され、反応することにより発電する。

【0030】

【実施例】<例1（実施例）>厚さ100μm（厚さバラツキ：±5%以内、突起物高さ：0.025μm以下）、耐熱温度範囲-70°C～150°C（融点260

10°C）のPETフィルムに、スルホン酸基を含有するパーカルオロカーボン重合体からなる厚さ50μmのイオン交換膜（商品名：フレミオン、旭硝子社製、イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥重量）を固定した。固定の方法は、膜を室温で蒸留水中に10秒間浸漬した後、表面に付着した水滴を軽く拭き取った状態のものをPETフィルム上にしづわにならないように張付け、軽く手押しローラにて押し付けて固定した。

【0031】このとき、イオン交換膜とPETフィルムとのはく離接着強さは、JIS-K6829に規定される180度はく離試験において、引張速度を50cm/minとする条件下で0.03kN/mであった。なお、ここで使用したPETフィルムは、JIS-K7127に規定される引張弾性率が、幅15mm、長さ200mmの試験片にて試験速度200mm/minで試験したときに3kN/mm²であった。

【0032】触媒層を形成するための触媒インクにはイオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥重量の、CF₂=CF₂に基づく重合単位とCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)O(CF₂)₂SO₃Hに基づく重合単位とからなる共重合体からなるイオン交換樹脂と、白金担持カーボン(Pt/C=40/60(質量比))とが25/75の質量比で含む液（溶媒はエタノール/水の混合溶媒）を用いた。

【0033】上記のPETフィルムに固定されたイオン交換膜を、5.3cm角だけ触媒層が形成できるようにスクリーン印刷機を用いてマスキングした後、上記触媒インクを白金付着量が0.4mg/cm²となるように塗布し、空気中、室温で1時間乾燥後、空気中、80°Cで1時間乾燥させ、第1の触媒層を形成した。次いでPETフィルムをイオン交換膜からゆっくりはく離したところ、イオン交換膜にはしづわが見られずイオン交換膜と触媒層の接合面は平滑であった。

【0034】別途用意した厚さ100μmのPETフィルム上に、上記イオン交換膜の片面に第1の触媒層が形成されたサンプルを、第1の触媒層が形成されていない面を上に向けてしづわないように張った状態で載置した。次いで前記のPost-itカバーアップテープ（商品名）を用いて、上記サンプルの四辺をとめて上記サンプルをPETフィルム上に固定した。

50 【0035】次に、第1の触媒層形成時と同様にスクリ

ーン印刷機を用いて5.3 cm角のスペースをあけてマスキングし、上記触媒インクをP t付着量が0.4 mg/cm²となるように塗布し、空気中、室温で1時間乾燥後、空気中、80°Cで1時間乾燥させ、第2の触媒層を形成した。その後、サンプルの四辺をとめていたテープを剥がしたが、イオン交換膜にほとんどしわは見られなかった。このようにして、イオン交換膜の両面にそれぞれ第1の触媒層及び第2の触媒層が形成された電極・膜接合体を作製した。

【0036】<例2(比較例)>イオン交換膜をPETフィルムに固定せずに使用した以外は、例1と同様にして第1及び第2の触媒層を形成し、電極・膜接合体を作製した。第1の触媒層を形成するために触媒インクを膜に塗布した際に、瞬時にイオン交換膜に厚さ約0.5 mm、幅約0.5 mmの凸状のリング状のしわが数十箇所に生じた。乾燥後、スクリーン印刷機から取り出すと、触媒インク塗布部分が収縮した影響で、触媒層が形成されていない部分にもうねりが生じた。そのため、第2の触媒層は形成しにくく、触媒インク塗布時に塗りムラが生じた。しかし、第2の触媒層形成時は、膜の四辺をテープにより固定していたので、新たにしわはほとんど増えなかった。

【0037】[評価] 例1及び例2で得られた電極・膜

接合体を用い、その両外側にガス拡散層として、カーボン粉末層が片面に形成されたカーボンクロス(ジャパンゴアテックス社製、商品名:CARBEL-CL)を、カーボン粉末層を内側に向けて配置した後、測定用セルに組み込んだ。セルの運転条件は、常圧、セル温度80°C、水素/空気を使用し、燃料利用率は水素70%、空気40%とした。電流密度1.0 A/cm²におけるセルの端子電圧及びi R損を測定した。結果を表1に示す。

10 【0038】

【表1】

	セル電圧(V)	i R損(V)
例1	0.52	0.10
例2	0.45	0.13

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、触媒層を形成するための触媒インクの塗布工程を基材上に固着されたイオン交換膜に対して行うことで、触媒インク中の溶媒がイオン交換膜を溶解する作用に起因する膜のしわの発生を防ぎ、平滑な電極・膜接合体を簡便な方法で得られる。この膜・電極接合体を有する固体高分子型燃料電池は出力が高い。

フロントページの続き

(72)発明者 本村 了
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB00 BB06
BB08 DD06 EE03 EE05 EE18
HH08 HH09
5H026 AA06 BB00 BB03 BB04 EE19
HH08 HH09

PAT-NO: JP02001160405A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001160405 A
TITLE: MANUFACTURING METHOD OF SOLID POLYMER FUEL CELL
PUBN-DATE: June 12, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YOSHITAKE, MASARU	N/A
KUNIHAZA, YASUHIRO	N/A
ENDO, EIJI	N/A
MOTOMURA, SATORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI GLASS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11343806

APPL-DATE: December 2, 1999

INT-CL (IPC): H01M008/02 , H01M004/88 ,
H01M008/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for the process of forming catalyst layers on an ion exchange membrane using coating liquid, in which a joined unit of an

electrode and membrane has a smooth joining surface with no wrinkles on ion exchange membrane.

SOLUTION: Liquid which contains an ion exchange resin and a catalyst is coated on an ion exchange membrane, comprising perfluorocarbon polymer containing ion exchange group, that is fixed to a base material, and after being dried, the base material is peeled off the ion exchange membrane.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO